Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Atomgewichtsbestimmung des Siliciums.

Inaugural - Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Donnerstag, den 16. Februar 1905, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Walther Becker
aus Posen.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Paul Engler,**
Herr cand. med. **Karl Stephan.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905

Meiner lieben Mutter

und

meinem lieben Onkel Oscar

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit, im chemischen Institut der Universität ausgeführt, wurde im Winter 1903/04 begonnen und im Herbst 1904 vollendet.

Dem Direktor des chemischen Instituts

Herrn Geheimrat **Prof. Dr. Ladenburg**

erlaube ich mir an dieser Stelle für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen sowie für das rege Interesse, welches er dem Fortgang meiner Studien entgegengebracht hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Privatdocenten **Dr. J Meyer,**

der mich zu vorliegender Arbeit angeregt und mich in jeder Weise bei ihrer Anfertigung gefördert hat, erlaube ich mir gleichfalls meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548202_0138

Zu den Elementen, deren Atomgewicht nur annähernd bestimmt ist, gehört das Silicium, das bei dem Aufbau der Erdkruste eine so fundamentale Rolle spielt. Es war deshalb wohl angebracht das Verbindungsgewicht dieses wichtigen Elementes näher zu bestimmen. Denn von den bisher ausgeführten Untersuchungen entspricht nur eine einzige den Anforderungen, welche die moderne Chemie an derartige Bestimmungen stellen darf. Ueberdies hat auch die Internationale Atom-Gewichts-Kommission in ihrem letzten Berichte eine Neubestimmung als wünschenswert bezeichnet.

Da das Konsortium für Elektrochemische Industrie in Nürnberg zu einer Neubestimmung des Atomgewichts des Siliciums mehrere Kilogramm eines ausserordentlich reinen Siliciumtetrachlorids zur Verfügung gestellt hatte, so habe ich mit Benutzung der Hilfsmittel der modernen Chemie eine derartige Untersuchung ausgeführt.

Es ist ganz zweifellos, dass als Basis der Berechnungen der Atomgewichtbestimmungen nur die Sauerstoffgrundlage $O = 16$ gelten kann. Auf das so oft erörterte Für und Wider dieser Annahme will ich mich hier nicht einlassen und nur bemerken, dass sich die Sauerstoffbasis auch bei der vorliegenden Untersuchung als selbstständlich darbot, da das Verhältnis des zweiten Elementes Chlor zum Sauerstoff sehr genau bekannt ist.

Eine Atomgewichtsbestimmung, die höheren Anforderungen genügen soll, ist nicht allein durch die Festlegung des Verhältnisses von reagierenden Mengen erledigt.

Es müssen vielmehr mehrere Bedingungen möglichst weitgehend erfüllt sein. Es handelt sich bei den meisten Atomgewichtsbestimmungen und auch in unserem Falle um die Messung der Mengen von Substanzen vor und nach einer Reaktion. An dieser Reaktion sind ausser dem zu bestimmenden Elemente auch noch andere beteiligt. Man muss nun darauf hinzielen, dass in den zu messenden Substanzmengen, deren Reinheit, Einheitlichkeit u. s. w. von der Kunst des Chemikers abhängt, nur solche Elemente enthalten sind, deren Atomgewichte möglichst genau bekannt sind. Leider verfügen wir bisher nur über sehr wenige, bei deren Werten die zweite Dezimale noch sicher ist. In vorliegender Arbeit setze ich unter Berücksichtigung, dass Clarke, Stas, Ostwald, van der Plaats, Thomson, Sebelien, Hinrichs, nach Art der Berechnung mit Rücksicht auf Fehler etwas von einander abweichende Werte erhalten haben, mit Bezug auf die Sauerstoffbasis

O = 16
Ag = 107,93
Cl = 35,45
Br = 79,95.

Eine zweite Forderung ist, dass nur wenige von diesen Elementen in den Ausgangs- und Reaktionsprodukten enthalten sind. Denn mit jedem neuen Elemente wird auch eine neue Unsicherheit in die zu bestimmende Zahl hineingetragen. Man arbeitet daher am vorteilhaftesten, wenn man ausser dem zu bestimmenden Elemente nur noch Sauerstoff und eins der genau bestimmten andern Elemente benutzt. Diese Forderung ist in der vorliegenden Untersuchung erfüllt, da neben Silicium und Sauerstoff nur noch das Chlor auftritt. Hat man die Wahl zwischen mehreren Elementen, deren Atomgewichte gleich genau bestimmt sind, so muss man die Auswahl so treffen, dass die Versuchsfehler möglichst gering werden. Hierüber gibt uns, wie später ein Beispiel zeigt, die Fehlerrechnung Aufschluss.

Die Sicherheit des Atomgewichts wird ferner erhöht, wenn die Reaktion eine möglichst einfache und in einem

einzigem Prozesse glatt verlaufende ist. Man muss deshalb die Bildung von Zwischenprodukten vermeiden, die isoliert und vom neuem umgesetzt werden müssen.

Eine direkte Bestimmung ist unbedingt einer indirekten vorzuziehen. Es ist deshalb vorteilhafter, wenn die Verbindung des zu bestimmenden Elementes in eine andere übergeführt und gemessen wird, als wenn der andere Bestandteil der Ausgangsverbindung auf irgend welche Weise bestimmt, und daraus dann das Atomgewicht zurückberechnet wird. Es sind daher z. B. die Atomgewichtsbestimmungen des Siliciums, welche auf der Bestimmung des Gehaltes des $SiCl_4$ an Cl beruhen, mit einer grösseren Unsicherheit behaftet, als diejenigen, in denen das Tetrachlorid und das entstandene Dioxyd gemessen werden.

Was schliesslich die Methode der Analyse anbetrifft, so hat die Gewichtsanalyse wohl stets den Vorzug. Denn die übrigen Methoden, welche auf Titrationen, Messungen von Gasvolumina etc. beruhen, sind nur indirekte Wägungsanalysen, weil der Herstellung von Titrierlösungen u. s. w. stets Wägungen zu Grunde liegen. In meinem Falle verbot sich auch eine Titration der bei der Umsetzung entstehenden Salzsäure durch den Umstand, dass die Kieselsäure den Endpunkt der Titration nicht mit voller Schärfe erkennen lässt. Aus demselben Grunde haben z. B. Thorpe und Young kein einwandsfreies Resultat bei der Umsetzung von $SiBr_4$ in AgBr durch Titration erhalten können.

Ehe ich nun zu meiner eigenen Untersuchung übergehe, muss ich die sämtlichen Arbeiten besprechen, welche bisher über diesen Gegenstand vorliegen. Da diese Arbeiten zum Teil wenig bekannt sein dürften und mehrfach in Zeitschriften u. s. w. enthalten sind, die nur schwierig benutzt werden können, so habe ich diese Untersuchungen des historischen Interesses wegen ziemlich genau wiedergegeben und daran eine Kritik geübt, die sowohl der Wichtigkeit der Sache, als auch den hervorragenden Leistungen jener alten Chemiker entsprechend ist. Nach diesem kritisch-historischen Teile, welcher am Schluss auch die Gründe der Benutzung von $SiCl_4$ enthält, folgt meine eigene Untersuchung.

Kritisch-historischer Teil.

Der erste Forscher, der die Kieselsäure und das Silicium näher untersuchte, war Berzelius. Nachdem er in seinem „Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welcher die Bestandteile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind", auf die Möglichkeit hingewiesen hatte, die Zusammensetzung der Kieselerde aus ihren Verbindungen mit der Flusssäure oder den Alkalien und den Erden zu berechnen, veröffentlichte er im Jahre 1810 eine klassische Abhandlung in Gilberts Annalen der Physik[1]): „Zerlegung der Kieselerde durch gewöhnliche chemische Mittel", aus deren Daten wir zum ersten Male das Verbindungsgewicht des Siliciums berechnen können. Aus historischem Interesse möchte ich diese Arbeit näher besprechen. Mit den geringsten Hilfsmitteln unternommen, muss sie durch die hervorragende Art und Weise der Ausführung Bewunderung erregen.

Berzelius mischte in einem lutierten (verkitteten) Tiegel, auf dessen Boden sich Kohlenstaub befand, 3 gr. Eisenspäne, $1^1/_2$ gr. feingepulverte Kieselerde mit 0,66 gr. Kohlenstaub und setzte den zugedeckten Tiegel einer Gebläseflamme aus, welche die zum Schmelzen des Eisens nötige Temperatur besass. Nachdem sich die Masse abgekühlt hatte, zog er die kleinen Eisenreguli mit dem Magneten heraus und reinigte sie. Sie besassen Silber-

[1]) J. Berzelius. Gilb. Ann. d. Physik. **36**, 89.

farbe und waren teils spröde, teils dehnbar, je nachdem sie Zeit gehabt hatten, eine grössere oder geringere Menge Kohlenstoff in sich aufzunehmen. Beim Uebergiessen von $1\frac{1}{2}$ gr. dieser Eisenreguli mit verdünnter Schwefelsäure wurden sie in der Wärme angegriffen und lösten sich langsam auf. Nach der Auflösung des Eisens blieb eine Masse übrig, welche die Gestalt der Eisenkugeln besass und von der einige Körper schneeweiss, andere aber schwarz waren. Beim Glühen im offenen Feuer blieb Kieselsäure zurück in Gestalt der Eisenkugeln und von vollständig weisser oder hellroter Farbe. Die Masse betrug $3\frac{1}{2}\%$ vom Gewichte des Eisens. Berzelius nahm an, dass die weisseren Kieselsäure-Kugeln von den weicheren, die dunkleren von den am meisten kohlenstoffhaltigen Eisenkugeln herrührten, und versuchte auf andere Weise ein kohlenfreies Kieseleisen zu erhalten. Er vermischte gleiche Teile vom feinsten Kieselmehl und von Eisenspähnen mit $\frac{1}{25}$ ihres Gewichts an Kohlenpulver, rührte alles mit Tragantschleim zu einer Masse zusammen, formte aus ihr eine Kugel, hüllte diese in feines Kieselmehl und setzte das Ganze, wie bei dem ersten Versuche der Hitze eines Gebläses aus. Nach dem Abkühlen war der Klumpen beinahe weiss. Die Eisenreguli waren zwar nicht so vollkommen geschmolzen wie bei dem ersten Versuche, hatten sich aber hier und da zu grösseren Klumpen aneinander gesetzt. Berzelius löste 1,15 gr. der rundesten Eisenkügelchen in Salpeter-Salzsäure auf. Es blieben wieder Skelette von Kieselsäure zurück, welche nach dem Glühen schneeweiss waren. Die Kieselsäure wog 0,225 gr., betrug also 19 % der ursprünglichen Substanz. Durch einen weiteren Versuch wies Berzelius nach, dass erstens die geschmeidige Eisenmasse freier von Kohle war, als die ungeschmeidige, und zweitens die Kieselerde keinen bedeutenden Einfluss auf die Geschmeidigkeit des Eisens gehabt haben kann. Berzelius zog nun folgenden Schluss, der sich allerdings als unrichtig erwiesen hat. Die Kieselerde wird vermittelst

der Kohle zu einem Körper reduziert, der sich mit Eisen vereinigt, und der, da er die Geschmeidigkeit des Eisens nicht zerstört, metallischer Natur sein muss.

Mehrere Einwendungen gegen diesen Schluss, nämlich dass sich die Kieselerde nur mechanisch mit dem Eisen vermischt habe, entkräftet er durch folgenden Versuch. Er cementierte Eisenspähne mit Kieselsäure nnd Kohlenpulver bei einer Temperatur, welche das Eisen nicht schmelzen konnte. Die Eisenspähne blieben unverändert an Gestalt, beim Auflösen in Salzsäure blieben jedoch 6% Kieselerde zurück. Der nun folgende Teil der Arbeit ist sehr interessant, da Berzelius angibt, auf welche Weise er den Gehalt der Kiesel-Basis d. h. des Siliciums im Eisen, sowie die Zusammensetzung der Kieselsäure bestiumt habe. Er löste 3,5 gr. rein poliertes kieselhaltiges Eisen in Salzsäure und fing das sich entwickelnde Gas in einem zum Verbrennen desselben dienlichen Apparate auf, und zwar über einem Wasser, welches zu mehreren analogen Versuchen mit Stabeisen und Roheisen gedient hatte, von dem also anzunehmen war, dass es kein Gas mehr absorbieren würde. Als er das Gas über Kalkwasser in reinem Sauerstoff verbrannte, bildeten sich 0,7 gr. kohlensaurer Kalk, welche 0,305 gr. Kohlensäure und 0,087 gr. Kohlenstoff entsprechen Die salzsaure Auflösung hinterliess ein graues Kieselmehl, welches nach dem Glühen in einem verschlossenen Gefässe 0,355 gr. wog. Im offenen Tiegel bis zur Weissglut erhitzt, verlor es 0,02 gr. und wurde weiss. Wird dieser Verlust zu dem erhaltenen Kohlenstoffgehalte hinzugerechnet, so beträgt dieser 0,107 gr. oder 3% von dem Gewichte des Eisens.

Berzelius oxydierte nun die Eisenauflösung mit Salpetersäure, schlug sie dann mit ätzendem Ammoniak nieder und glühte den Niederschlag. Das Eisenoxyd zeigte sich nicht im mindesten magnetisch. Es wog 4,71 gr. und entsprach also 3,266 gr. Eisen. Nimmt man Eisen und Kohle zusammen 3,266 + 0,107 = 3,373 gr., so erhält man, indem 3,373 gr. von der ursprünglichen Menge Kiesel-

eisens 3,5 gr. abzieht, 0,127 gr. Dieses wäre, so schliesst Berzetius, der Gehalt des Kieseleisens an Silicium. Diese 0,127 gr. Silicium gaben aber 0,335 gr. Kieselerde, hatten also 0,208 gr. Sauerstoff aufgenommen. Berzelius folgert daraus, dass die Kieselerde aus 38 Teilen Basis d. i. Silicium und 62 Teilen Sauerstoff zusammengesetzt sei. Nach einer einfachen Umrechnung erhält man für das Atomgewicht des Siliciums den Wert 19,61.

Berzelius nahm mit Recht an, dass der Gehalt an Sauerstoff zu hoch sei und machte folgende genauere Bestimmung. 10 gr. kieselhaltigen Eisens von gemischter, geschmeidiger und roheisenartiger Natur gaben beim Auflösen in Salzsäure 163 Kubikzoll Gas mit Einschluss der atmosphärischen Luft der Gefässe. Das Sperrwasser, welches diesmal vollständig rein war, wurde von mitübergehendem Öle stinkend. Es bedeutete dieses einen Verlust an Kohlenstoff, der nicht berechnet werden konnte. Beim Verbrennen des Gases in Sauerstoff und über Kalkwasser erhielt Berzelius 0,782 gr. kohlensauren Kalk, welche 0,341 gr. Kohlensäure und 0,097 gr. Kohlenstoff entsprechen. Die zurückgebliebene, poröse, weisse Kieselsäure wog nach dem sorgfältigsten Trocknen 0,665 gr. Beim Glühen wurde sie im ersten Augenblicke schwarz, dann wieder weiss, wobei sie 0,02 gr. verlor. Nach einer willkürlichen Annahme berechnet Berzelius $^2/_3$ dieses Verlustes als Kohlenstoff. Das mit Salpetersäure oxydierte und dann mit Ammoniak gefällte Eisen wog nach dem Ausglühen als Eisenoxyd 13,745 gr., welche 9,53 gr. Eisen entsprechen. Das Sperrwasser wurde nun mit der gefällten Auflösung vermischt, bis zur Trockne abgeraucht und die übrig gebliebene Salzmasse geglüht, wonach 0,03 gr. eines graubraunen Körpers zurückblieben. Salzsäure löste davon 0,01 gr. Kupferoxyd auf (von dem den Eisenfeilen anhängenden Kupfer) und hinterliess 0,02 gr. Kieselsäure. Die ganze Masse der Kieselsäure betrug also 0,665 gr. Nimmt man das Eisen, das Kupfer und den Kohlenstoff zusammen (9,53 + 0,008 + 0,0985), so erhält

man 9,6365 gr. Die fehlenden 0,3635 gr. mussten also Silicium sein und hatten 0,665 gr. Kieselsäure gegeben. Berzelius berechnet daraus, dass die Kieselsäure aus 54,66 Teilen Silicium und 45,34 Teilen Sauerstoff besteht. Danach wäre das Atomgewicht des Siliciums 38,58. Berzelius bemerkt, dass das Resultat nicht richtig sein könne, da ein Verlust an Kohlenstoff stattgefunden hatte, und macht folgende Annahme. Das Kieseleisen habe 0,12 gr. an Kohlenstoff enthalten. Er berechnet dieses nach den Verhältnissen zwischen dem Kohlenstoffgehalte, den man erhält, wenn das Gas von aufgelöstem Roheisen verbrannt wird, und demjenigen, den das Roheisen wirklich enthält. Die Zahlen ändern sich dabei dahin ab, dass die Kieselsäure in 100 Teilen 51,5 Silicium und 48,5 Sauerstoff enthält. Das Atomgewicht des Siliciums wäre demnach 34.

Berzelius sah ein, dass er auf diesem Wege zu keinem einwandsfreien Resultate kommen konnte, und wandte eine andere Methode an.

Er versuchte eine abgewogene Menge Kieseleisens in einem Mörser von Roheisen zu pulverisieren, um sie in geschmolzenem Salpeter zu verbrennen und auf diese Weise den ganzen Kohlenstoffgehalt desselben zu finden. Leider mit negativen Erfolge, da das Kieseleisen zu weich war, um pulverisiert werden zu können. Dessen ungeachtet setzte er es mit Salpeter vermischt in einem eigens konstruierten Apparate der Glühhitze aus. Er fand, dass sich selbst nach dreistündigem Glühen keine Kohlensäure gebildet hatte. Die schwach alkalische Salpetermasse gab in Wasser aufgelöst mit Kalk keinen Niederschlag, das Eisen war nur an der Oberfläche oxydiert, nach innen zu aber vollständig metallisch geblieben. Berzelius versuchte nun ein kohlenstoffhaltiges, sprödes Roheisen durch Glühen mit kupferfreien Eisenspähnen mit doppelt so viel Kieselerde und $^1/_4$ Kohlenpulver zu vereinigen. Aber auch so war es ihm unmöglich, eine Verbindung zu erhalten, die spröde genug war, um gepulvert werden zu

können, vielleicht, wie Berzelius bemerkt, weil sich der Tiegel zu langsam abkühlte. Er schmolz nun das so erhaltene Kieseleisen mit feinem Kieselmehl in einem verschlossenen Tiegel in der Hoffnung, dass der Kohlenstoff des Eisens die Kieselsäure reduzieren und so ein völlig kohlenfreies Kieseleisen geben würde.

Das von ihm erhaltene Produkt war ein sehr weiches Kieseleisen von sehr verschiedener Beschaffenheit und enthielt einen grossen Teil Kohlenstoff.

Von dem so bereiteten Kieseleisen wurden 4,5 gr. in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das sich hierbei entwickelnde Gas aufgefangen. Das Volumen desselben betrug 77 Kubikzoll, fast 3 Zoll mehr als ein gleiches Gewicht von Stangeneisen gegeben hatte. Berzelius folgerte daraus, dass das Kieseleisen einen Körper enthielt, welcher mehr Sauerstoff in sich aufnimmt, als es reines Eisen tut, um so mehr, als der Kohlenstoff des Kieseleisens dahin wirken musste, dass ein geringeres Volumen Wasserstoffgas entwickelt wurde.

Das Gas hinterliess beim Verbrennen in Sauerstoff über Kalkwasser 0,3075 gr. kohlensauren Kalk, welche 0,134 gr. Kohlensäure und 0,0381 gr. Kohle entsprechen. Letztere beträgt also 0,846 % des Kieseleisens. Die hellgraue Kieselerde wog nach dem Austrocknen 0,578 gr. Während des Glühens im zugedeckten Gefässe stiess sie ein unangenehm riechendes Gas aus, das angezündet mit blauer Flamme brannte. Der Gewichtsverlust betrug 0,013 gr. Berzelius nimmt die in dem Gas befindliche Kohle mit 0,005 gr. an, ohne diese Annahme zu begründen. Das Gewicht der Kieselerde blieb auch beim Glühen im offenen Tiegel konstant. Das auf die oben angegebene Weise gewonnene Eisenoxyd wog 6,0 gr. Es hinterliess beim Auflösen in Salzsäure 0,015 gr. Kieselerde. Aus der mit Ammoniak niedergeschlagenen Auflösung erhielt Berzelius noch 0,0075 gr. Kieselsäure, so dass deren ganze Menge 0,5875 gr. betrug. Das Eisenoxyd wog 6-0,015 gr. = 5,985 gr., welche Menge 4,15 gr.

metallischen Eisens entspricht. Hierzu 0,0431 gr. Kohlenstoff, macht 4,1931 gr., welche von 4,5 gr. abgezogen 0,3069 gr. Silicium ergeben. Berzelius hatte aber 0,5875 gr. Kieselsäure erhalten. In diesen waren also 0,3069 gr. Silicium mit 0,2806 gr. Sauerstoff vereinigt: die Kieselsäure ist also aus 52,25 Teilen Silicium und 47,75 Teilen Sauerstoff zusammengesetzt. Das Atomgewicht des Siliciums wäre demnach 35. Berzelius erkennt auch dieses Resultat nicht als exakt an, da auch hier ein Teil des Kohlenstoffes im Sperrwasser verloren ging.

Da es auf diese Weise unmöglich war, ein genaues Resultat zu erzielen, so versuchte er Silicium mit Kupfer statt des Eisens zusammenzuschmelzen, ohne einen Erfolg zu erzielen.

Berzelius schliesst diese Abhandlung, indem er bemerkt, dass er keine Zeit gehabt habe, zu versuchen, ob sich Silicium, welches er stets mit Kiesel-Basis bezeichnet, mit Silber zusammenschmelzen lasse. Er glaubte, dass dieses gelingen würde, und dass dadurch vielleicht ein genaueres Resultat erzielt werden könnte, selbst wenn das mit Kohlenstoff geschmolzene Silber beim Auflösen in Salpetersäure einen Rückstand von Kohlenstoff hinterliesse. Vorläufig, so meint er, genüge es wohl, wenn man auf Folgendes mit ziemlicher Sicherheit schliessen könnte. Kieselsäure, die mit einem Metall und Kohlenstoff erhitzt wird, lässt sich zu einem Metall reduzieren. Löst man die Legierung von Eisen und Kieselsäure-Basis in Säuren auf, so bildet sich unter Sauerstoffaufnahme wieder Kieselsäure und zwar kommt das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes dem der Kieselsäure-Basis fast gleich. Wir wissen, dass der Schluss, Silicium sei ein Metall, unzutreffend ist. Eine Kritik der angestellten Analysen, die zweifellos bei den Schwierigkeiten, die sich dem Forscher entgegenstellten, als hervorragend anzusehen sind, ist umsoweniger am Platze, als Berzelius selbst keinen Anspruch auf ihre absolute Richtigkeit erhebt.

Schon im März des nächsten Jahres erschien in denselben Annalen[1]) ein Brief Strohmeyers aus Göttingen an den Herausgeber Gilbert. In diesem Briefe bestätigt Strohmeyer die Versuche von Berzelius mit dem Versprechen, in Kürze eine eingehendere Abhandlung zu veröffentlichen. Diese erschien im zweiten Bande des Jahrgangs 1811[2]) unter dem Titel: „Versuche und Beobachtungen über die Reduktion der Kieselerde durch Kohle und Eisen, und chemische Analyse des kohlenstoffhaltigen Siliciumeisens."

Zunächst weist Strohmeyer auf die grosse Wichtigkeit der von Berzelius gemachten Versuche hin, da er annahm, dass sie zu einer genaueren Kenntnis der noch nicht völlig aufgeklärten Natur des Stahls, des Gusseisens und deren Modifikationen führen könnten.

Strohmeyer glückte es nun sehr bald mit Hilfe der Esse eines Göttinger Schmiedes „indem die in dem akademischen Laboratorio befindliche Esse zu schwach war," Eisenreguli bis zur Grösse einer Erbse zu erhalten. Statt der Kohle wandte er jedoch Kienruss an, da er befürchtete, dass das in der Kohle enthaltene Alkali die Eigenschaften des Silicium-Eisens verändern könne. Ebenso verwandte er flusssäurefreie Kieselerde, um die Gegenwart von Fluor im Kieseleisen zu verhindern. Die erhaltenen Eisenreguli teilt er in vier Gruppen ein, und zwar nach dem Gehalt des Kieseleisens an Silicium. Die erste Varietät hatte ein blättrig körniges Gefüge, an der Oberfläche ein meist krystallinisches Aussehen und besass nach dem Polieren in der Farbe auffallende Aehnlichkeit mit Platin. Die zweite Varietät ähnelte im Gefüge und Bruch ungemein dem Gusseisen. Durch Politur nahmen die Kugeln eine zinnweisse Farbe an. Die dritte Varietät besass ein dichtkörniges Gefüge und kam in der Farbe dem Silber am

---

[1]) Gilberts Annal. d. Physik. **37**, 335.
[2]) Gilberts Ann. d. Physik **38**, 321.

nächsten. Diese drei Varietäten waren sämtlich spröde, liessen sich durch Hämmern etwas abplatten und nur äusserst schwer pulvern. Die vierte Varietät war stahlartiger Natur und liess sich auch wie Stahl härten. Von ihr kamen zwei Modifikationen vor, wovon die eine ein „grob-stahlartiges“ Gefüge besass. Die zweite Modifikation zeichnete sich durch ein höchst feinkörniges Gefüge und vollkommene Duktilität aus. Das spez. Gewicht des Siliciumeisens variierte zwischen 6,7777 und 7,3241 und fiel durchgehends um so geringer aus, je reicher der Gehalt desselben an Kieselerde und Kohlenstoff war. Es war stark magnetisch und ein vortrefflicher elektrischer Leiter. Durch Behandeln mit Säuren wurden die Kugeln nur geschwärzt, gaben auch eine Eisenauflösung, ohne übrigens an Gestalt und Grösse merklich verändert zu werden. Calciniert wurden sie mehr oder weniger weiss. Die völlig weiss gebrannten Kugeln wurden vom Magneten noch sehr stark angezogen und gaben auf Salzsäure geworfen unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufs neue Eisenauflösungen und verloren diese Eigenschaft nicht eher, als bis sie durch fortwährendes Behandeln mit Salzsäure in einen gelatinösen Zustand versetzt worden waren. Diese gelatinöse Masse verhielt sich vollkommen wie Kieselerde.

Das sich bei der Behandlung des Siliciumeisens mit Salzsäure oder Schwefelsäure entbindende Wasserstoffgas war kohlenstoffhaltig und führte ein fötides Oel in reichlicher Menge mit sich. Die Menge des sich entwickelnden Wasserstoffes war, wie Strohmeyer fand, stets grösser als die, welche eine gleiche Menge Stabeisens bei derselben Behandlung ergab. Auch fiel dieselbe stets grösser aus, je mehr Kieselsäure aus dem Silicium gewonnen wurde. Ausser der Kieselsäure, so behauptet Strohmeyer, kam in diesem Metalle nur Eisen und Kohlenstoff vor. Er berichtet jedoch nichts über etwa angestellte Versuche zum Nachweis von Phosphor und anderen dem Eisen stets beigemengten Körpern.

Strohmeyer fand aus mehreren Analysen im Mittel die Menge von Eisen, Kohlenstoff und Siliciumdioxyd in 100 Teilen Siliciumeisen.

	Varietät I	Varietät II	Varietät III
Eisen	= 85,3528	87,4306	91,1526
Kohlenstoff	= 5,3957	4,6000	3,3644
Siliciumdioxyd	= 20,1445	17,3161	12,5441
	110,8930	109,3467	107,0611

	Varietät IVα	Varietät IVβ
Eisen	= 95,2119	96,1782
Kohlenstoff	= 2,0846	1,0800
Siliciumdioxyd	= 6,5303	4,8090
	103,8268	102,0670

Bei den ersten beiden Varietäten hatte Strohmeyer den Kohlenstoffgehalt durch Verpuffen des Metalls mit Salpeter bestimmt. Bei den beiden anderen hatte er ihn nur aus dem Verluste berechnet, den das rückständige Kieselpulver beim Glühen erlitt.

Strohmeyer folgert aus diesen Versuchen, dass die Kieselerde wirklich zu einem Metalle reduziert worden sei und sich in diesem Zustande zugleich mit etwas Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden habe. Er glaubt nicht, dass die Kieselerde nur zufällig in der Mischung anzusehen sei, denn dagegen streite ihre bedeutende Menge und ihr konstantes Vorkommen. Dieses erhalte seine vollständige Bestätigung durch folgende Erwägungen. Erstens erhalte man bei der Analyse des Kieseleisens stets einen bedeutenden Ueberschuss, der durchgehend im Verhältnis zur gewonnenen Kieselsäure steht und fast jedesmal etwas mehr als die Hälfte derselben beträgt. Zweitens gebe, wie schon Berzelius erkannt, Kieseleisen mehr Wasserstoffgas bei der Behandlung mit Säuren, als eine gleiche Menge reinen Eisens unter denselben Umständen. Zudem sei diese Wasserstoffmenge stets der Menge der Kieselsäure proportional. Da überdies nur Metalle in Behandlung mit Säuren das Wasser zersetzen, so gebe diese Eigenschaft

den stärksten Beweis für die metallische Natur des Siliciums, ganz abgesehen davon, das die Gegenwart des Siliciums im Eisen dessen elektrische Leitfähigkeit und Geschmeidigkeit nicht zerstört.

Strohmeyer rechnete nun den in der blättrig-körnigen und den in der grau-gussartigen Varietät des Siliciumseisens aufgefundenen Eisen- und Kohlenstoffgehalt zusammen und nimmt das am Hundert fehlende als Silicium an. Dann gibt dieses aus beiden Bestimmungen im Mittel die Zusammensetzung der Kieselsäure an zu 46,0069 Teilen Silicium und 53,9931 Teilen Sauerstoff. Das von Strohmeyer bestimmte Atomgewicht des Siliciums wäre also 27,247.

Es ist dieses nach der Ansicht Strohmeyers eine Bestimmung, die unmöglich ganz scharf sein kann, doch glaubt er, dass sie sich von der Wahrheit nicht sehr entferne.

Einige Versuche, in denen Strohmeyer statt des Eisens Silber verwandte, und dieses mit Kienruss und Kieselsäure erhitzte, misslangen. Statt des erwarteten kohlenstofffreien Silbers erhielt er eine tertiäre aus Silber, Kohlenstoff und Silicium bestehende Verbindung.

Im Jahre 1818 veröffentlichte Berzelius eine neue Abhandlung[1]) „Versuche über die Zusammensetzung der Kieselerde".

Zu dieser Untersuchung hatte ihn die Erkenntnis veranlasst, dass die Kieselsäure in der Natur keine so passive Rolle spielte, als man annahm, und dass sie eine schwache Säure sei, deren Salze vielfach miteinander verbunden, die feste Masse unserer Erdkugel ausmachten.

Da die Bemühungen, die Zusammensetzung der Kieselsäure aus Analysen der Mineralien zu bestimmen, misslungen waren, so versuchte Berzelius die Zusammensetzung der Kieselsäure zu erhalten mit Hilfe der Resultate, welche John Davy aus seinen Versuchen mit kieselerde-

[1]) Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik **XXIII**, 277.

haltiger Flusssäure und ihrer Verbindung mit Ammoniak gezogen hatte.

John Davy hatte gefunden, dass 100 Teile Flusssäure sich mit 159 Teilen Kieselerde verbinden, und diese 259 Teile noch 84,33 Teile Ammoniak aufnehmen können. Aus dem Sauerstoffgehalte des Ammoniaks kann nun derjenige der Kieselsäure berechnet werden, da dieser ein Vielfaches vom ersten sein musste. Ammoniak (NH_4OH) enthält in 100 Teilen 46,88 Teile, in 84,33 also 39,466 Teile Sauerstoff. Nach den früheren Versuchen von Berzelius über die Zusammensetzung der Kieselsäure müsste diese in 159 Teilen 76,32 Teile Sauerstoff enthalten. Nun sind $39{,}466 \cdot 2 = 78{,}932$, welcher Wert nicht sehr abweicht. Nach diesem letzten Verhältnis würden in 100 Teilen Kieselerde 49,64 Teile Sauerstoff sein. Zunächst glaubte Berzelius aus dieser Uebereinstimmung, die Versuche John Davys für sehr genau halten zu dürfen. Er fand jedoch, dass die Sättigungskapacität der Flusssäure beinahe 79 ist, und diese gefundene Sättigungskapacität zeigte ihm das Gegenteil, dass nämlich die Versuche John Davys nicht genau waren. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich, dass das Verhältnis 100:159 nicht das wahre sein konnte. Berzelius war aber nicht imstande, einigermassen zuverlässige Resultate zu erhalten. Er entwickelte die kieselerdehaltige Flusssäure aus einem Gemisch von einem Teil grobgestossenem Flussspat mit 2 bis 3 Teilen feingeriebenem Glas und versuchte dieselbe sowohl in gewogen Quantitäten Wasser als in Auflösungen von Borax aufzufangen. Im ersteren Falle fiel die Quantität verschieden aus je nach der Menge des angewandten Wassers, da sich die niedergeschlagene Kieselsäure zum Teil in der sauren Flüssigkeit auflöste. Im anderen Falle, wo das Gas in der Boraxauflösung gesammelt wurde, fiel Kieselsäure wohl vollständig aus, aber sie wurde durch das langwierige Waschen augenscheinlich wieder aufgelöst, da das Waschwasser eine beträchtliche Menge Kieselsäure enthielt. Der von Berzelius angewandte Begriff der

Auflösung ist in diesem Falle als Suspension der Kieselsäure in den Flüssigkeiten aufzufassen.

Da alle diese Versuche Berzelius' Erwartungen getäuscht hatten, so liess er einige kleine, mit Papier überbundene Flaschen, welche 4--5 gr. krystallisierte Borsäure enthielten, so lange in kieselerdehaltigem flusssaurem Gas über Quecksilber stehen, bis kein Gas mehr absorbiert wurde. Die Flaschen wog er vor und nach dem Versuche und erhielt auf diese Weise das Gewicht des absorbierten Gases. Hierbei bemerkte er, dass eine bestimmte Menge Borsäure unter 13 Versuchen, von denen 2 -3 unter derselben Glasglocke angestellt wurden, also demselben Gas ausgesetzt waren, doch nicht zwei gleiche Quantitäten Gas aufgenommen hatten. Die Borsäure blieb trocken und erwärmte sich mit Wasser sehr schwach. Berzelius folgert daraus, dass sich eine Verbindung von flusssaurer Kieselerde und Wasser gebildet hatte, da eine Verbindung von flusssaurer Borsäure und Kieselerde sehr begierig Wasser aufgenommen und sich damit erhitzt hätte. Der erhaltenen Flüssigkeit wurde Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, wodurch noch eine Quantität Kieselsäure ausfiel. Die Kieselsäure wurde sorgfältig gewaschen, doch löste sie sich dabei etwas auf. Die Resultate dieser Versuche waren sehr verschieden. Berzelius erhielt auf 100 Teile Flusssäure 128 147 Teile Kieselsäure, je nachdem durch das Waschen mehr oder weniger verloren gegangen war.

Berzelius gab es auf, auf diesem Wege zur Kenntnis des Sauerstoffgehaltes der Kieselsäure zu gelangen, da er durchaus nicht imstande war, die aus ihrer Vereinigung mit Flusssäure niedergeschlagene Kieselsäure in Wasser unauflöslich zu machen.

Er wählte nun folgende Methode. Er schmolz in einem Platintiegel 2 gr. Tonerde, 3 gr. Kieselerde und 15 gr. basisch kohlensaures Kali, zog die Menge mit kochendem Wasser aus und löste den Rückstand in Salzsäure. Die Auflösung war vollkommen klar und erfolgte

ohne Rückstand. Sie wurde in einer Platinschale zur Trockne abgedampft; die mit Salzsäure angefeuchtete Masse wurde mit Wasser verdünnt und filtriert. Auf dem Filter blieb Kieselsäure, welche 1,385 gr. wog. Das Filtrat mit Waschwasser wurde mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, woraus Tonerde erhalten wurde, welche gewaschen und geglüht 1,136 gr. wog. Nach Wiederauflösung in Salzsäure blieben 0,004 gr. Kieselsäure zurück, deren Gehalt also auf 1,389 gr. steigt, während der der Tonerde auf 1,132 gr. fällt. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde zugleich mit dem Waschwasser wiederum in eine Platinschale eingedampft und zur Verflüchtigung des salzsauren Ammoniaks erhitzt. Es blieben 1,6 gr. Kaliumchlorid, welche 1,01211 gr. Kali entsprechen. Der Sauerstoffgehalt der Tonerde beträgt 0,52893 und der des Kali 0,17173, welches zusammen 0,70066 ausmacht. Da nun die Kieselsäure nicht zweimal soviel Sauerstoff enthalten kann, so muss sie wenigstens gleichviel enthalten, also 138,9:70,066 = 100:50,359 ein Verhältnis, welches wieder mit dem aus den direckten Synthesen abgeleiteten Sauerstoffgehalt übereinstimmt.

Berzelius suchte dieses Resultat, durch eine Analyse eines Fossils zu kontrollieren und wählte dazu den Ichtyophtalm von Utö, von dem er besonders reine Stücke besass. Die chemische Zusammensetzung dieses Minerals ist $4(H_2 Ca Si_2 O_6 - aq) KFl$. Ueber das Spezielle der Analyse verspricht Berzelius nähere Auskunft zu geben. Ich habe jedoch nirgends einen Hinweis auf diese spätere Mitteilung gefunden und musste mich daher mit den kurzen Angaben begnügen. Das Mineral wurde in Salzsäure gelöst, die Auflösung eingetrocknet und mit Wasser übergossen. Die Kieselsäure blieb ungelöst zurück. Die Auflösung wurde nun mit oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen, filtriert, und das Filtrat zur Abscheidung der flüchtigen Salze eingetrocknet und geglüht.

Berzelius erhielt aus 2 gr. 1,058 gr. Kieselsäure, 0,894 gr. kohlensauren Kalk, 0,1665 gr. Chlorkalium und 0,32 gr. Wasser.

Berzelius hatte also mit Ausschluss des Wassers 52,9 Teile Kieselsäure, 25,207 Teile Calciumoxyd und 5,266 Teile Kali. Den Sauerstoff des Kali berechnet Berzelius zu 0,8926, den des Calciumoxyds zu 7,08. Da er aus älteren von Gehlen und Gmelin angestellten Versuchen wusste, dass das Kali in dem Mineral mit doppelt so viel Kieselsäure gegen den Kalk vereinigt ist, also der Sauerstoff des Kali in der Berechnung verdoppelt werden muss, so erhielt er $0{,}8926 \cdot 2 = 1{,}7852$, welche zu 7,080 addiert, 8,8652 geben. 52.9 Teile Kieselsäure enthalten also nach diesem Versuche 26,65 Teile Sauerstoff und $8{,}8652 \cdot 3 = 26{,}5966$ Silicium. Berzelius, glaubte, dass der so bestimmte Sauerstoffgehalt nicht mehr weit von dem wahren abweichen könne und dass der in Betracht kommende Fehler innerhalb der Grenze des Versuchsfehlers liegen müsse.

Er berechnet die Zusammensetzung

nach dem I. Versuche
Silicium = 49,641
Sauerstoff = 50,359

nach dem II. Versuche
Silicium = 49,716
Sauerstoff = 50,284.

Das Mittel ist:
50,3 Teile Sauerstoff.

Das Atomgewicht wäre also für Silicium:
I. 31,28 II. 31,37.

Die Versuche sowohl von Berzelius als auch von Strohmeyer sind bei der geringen Kenntnis, welche diese Forscher von der Natur der Kieselsäure hatten, sicherlich als vorzüglich durchgeführt anzusehen. Es leuchtet aber ein, dass sie für unsere heutigen Verhältnisse auch in der Ausführung nicht mehr genügen und deshalb auch nicht erst auf ihre Genauigkeit hin besprochen zu werden brauchen.

Eine umfangreiche Neubestimmung der Aequivalent- resp. Atomgewichte nahm nach fast 30 Jahren der französische Chemiker Pelouze vor[1]).

Unter den von ihm bestimmten Aequivalentgewichten befindet sich auch das des Siliciums.

Pelouze wog völlig reines Silber auf einer Probierwage ab, die sehr schnell und genau $^1/_4$ Milligramm angab. Sodann brachte er davon 2—6 gr. in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel von ungefähr 200 ccm. Inhalt. Er löste das Silber mit Salpetersäure auf, verdünnte mit 100—150 gr. Wasser und brachte Siliciumtetrachlorid hinein. Einige Vorversuche zeigten ihm annähernd die anzuwendenden Mengen Silbers und Chlorids. Das Letztere wog er in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen und brachte es in die Flasche. Durch heftiges Schütteln der gut verschlossenen Flasche zerbrach er das Glaskügelchen, sodass das Chlorid mit der Silberlösung in Berührung kam. Nach der Fällung wurde die Flüssigkeit filtriert und eingedampft; es blieb ein Rückstand farbloser Kieselsäure-Gallerte. In Salpetersäure „löste" sich scheinbar nicht die ganze Quantität der Kieselsäure, jedoch setzte die kleine Menge, welche davon in Suspension blieb, der Klarheit nicht das geringste Hindernis entgegen, und Pelouze glaubt nicht, dass dieser Umstand den geringsten Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates gehabt hat. Auch hier darf man unter dem Begriff der Lösung von Kieselsäure in Salpetersäure nur eine feine Suspension von ersterer in letzterer verstehen.

Nun titrierte Pelouze mit einer Normal-Silberlösung, die 1 gr. Silber pro Liter oder 1 mgr. pro ccm. enthielt.

Pelouze erhielt folgende Resultate.

2,9595 gr. Ag wurden gefällt durch 1,167 gr. $SiCl_4$
3,6859 gr. Ag „ 1,454 gr. $SiCl_4$

---

[1]) Comptes rendus XX, 1047. Journal f. prakt. Chemie XXXV, 73.

1000000 Ag wurden gefällt durch
394325 $SiCl_4$
394570 $SiCl_4$.
Daraus folgt das Aequivalentgewicht des Siliciums:
88,75
89,13
Mittel 88,94

Auf O = 16 umgerechnet erhält man als Atomgewicht 28,46, also einen Wert, der sich von dem jetzt allgemein gebrauchten und der internationalen Atomgewichts-Kommission angenommenen, nicht allzuweit entfernt. Bei näherer Betrachtung der Arbeit von Pelouze findet man jedoch, dass er das willkürliche Mittel aus zwei von einander nicht unbeträchtlich abweichenden Bestimmungen ist, nämlich das Mittel aus 28,399 und 28,521. Zieht man dazu in betracht, das Pelouze mit recht kleinen Mengen arbeitete, so wird der Anspruch auf Richtigkeit noch geringer. Was gibt nun Pelouze über die Reinigung der in Betracht kommenden Verbindungen an? Er schreibt, das Silber sei völlig rein gewesen. Ein Kriterium fehlt. Ueber die Reinigung des verwendeten Wassers und der verwendeten Salpetersäure hört man nichts. Selbst über die Darstellung des Siliciumtetrachlorids, das ihm von anderer Seite zur Verfügung gestellt war, berichtet er nichts. Als Kriterium für die Reinheit gibt er vollständige Durchsichtigkeit an, und dass es beim Verdampfen im Glasschälchen keinen Rückstand hinterlassen habe. Es ist aber als sicher anzunehmen, dass in dem verwendeten Siliciumtetrachlorid Salzsäure und Siliciumhexachlorid vorhanden waren. Da er im Siliciumtetrachlorid nicht das Silicium sondern das Chlor bestimmte und daraus erst das Silicium berechnete, so wird der sich einstellende Fehler naturgemäss noch grösser. Die Bestimmung selbst führte Pelouze durch Titration aus und gibt als Vorteil dieser Methode an, dass sich der Fehler bei einiger Uebung in der Titration nicht höher als auf ein halbes, selbst ein viertel Tausendstel des angewandten Silbers belaufen

kann. In der Einleitung ist schon von mir auf die Mängel dieser Art von Analysen hingewiesen worden. Bedenkt man, dass die zu titrierende Flüssigkeit durch suspendierte Kieselsäure nicht völlig klar war, so ist wohl ein genaues Resultat bei 2 Titrationen unmöglich. Ich glaube daher berechtigt zu sein, indem ich alle diese Erwägungen zusammenfasse, die Bestimmung von Pelouze als eine den heutigen Anschauungen durchaus nicht entsprechende zu erklären.

Die nächste Atomgewichtsbestimmung des Siliciums veröffentlichte Dumas im Jahre 1859 in einer Abhandlung[1]) unter dem Titel: „Memoires sur les équivalents des corps simples.“ In der Einleitung diskutiert er die Prout-Meinecke'sche Hypothese, ob die Aequivalentgewichte aller Elemente Multipla des Wasserstoffes wären, und ob es Elemente gibt, deren Gewichtsverhältnis wie 1:1 oder 1:2 wäre. Auf diesen an sich historisch sehr interessanten Teil näher einzugehen, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit.

Unter den neu bestimmten Aequivalentgewichten ist nur das des Siliciums näher zu besprechen.

Als Formel für die Kieselsäure wählt Dumas SiO_2 und nicht SiO_3. Er hatte diese Formel aus gasförmigem Fluor- und Chlorsilicium berechnet. Zudem wurde sie durch die Versuche Marignac's bestätigt, welcher aus der Isomerie der Salze der Fluorsiliciumsäure ebenfalls auf die Formel SiO_2 geschlossen hatte. In einem ersten Versuch findet Dumas Resultate, die denen von Pelouze fast gleich kommen. 2,899 gr. $SiCl_4$ gaben 7,3558 gr. AgCl, woraus das Aequivalentgewicht 14,12 folgt. Bei Anwendung von sorgfältigst gereinigtem Siliciumtetrachlorid erhielt Dumas ein anderes Resultat. Nach mehrfacher fraktionierter Destillation siedete das anzuwendende Siliciumtetrachlorid konstant bei 59° unter einem Druck von 760 mm.

---

[1]) Annales de Chimie et de Physik **55**, 129.

1.242 gr. $SiCl_4$ gaben 3,154 gr. AgCl = 14,06
3,221 gr. $SiCl_4$ „ 8,1875 gr. AgCl = 13,96
Mittel aus den Aequivalentgewichten = 14,01.

Ueber die Ausführung der Versuche sowie der dabei erfolgten Umsetzungen berichtet Dumas das folgende. Das Siliciumtetrachlorid war in einem Glaskügelchen enthalten. Die Korrektion für die verdrängte Luft wurde berechnet. Das Glaskügelchen wurde in einem mit Wasser gefüllten fest verschlossenen Gefässe zertrümmert; Siliciumtetrachlorid ging nicht verloren, da die Flasche so lange geschüttelt wurde, bis die Luft in ihr nicht mehr neblig erschien. Der Silberniederschlag schien in keiner Weise durch Siliciumdioxyd verunreinigt. Dumas meint, dass die Genauigkeit der Versuche nur von der Reinheit des Siliciumtetrachlorids abhängen könnte. Verunreinigungen die auf die Anwesenheit von Eisen- oder Aluminiumchlorid zurückzuführen waren, wurden leicht entfernt und hätten das Aequivalentgewicht — in Bezug auf das von Pelouze berechnete - erhöht. Die Beseitigung von Salzsäure und Phosgengas war schon schwieriger. Dumas selbst wagt nicht, die Versicherung zu geben, dass sein Chlorür trotz aller Vorsichtsmassregeln von Salzsäure frei war. Trotzdem aber glaubte er, dass nach so sorgfältiger Reinigung der Gehalt an Salzsäure vernachlässigt werden könne. Was die Anwesenheit des Phosgens anbetrifft, so hat sich Dumas kein Siliciumtetrachlorid verschaffen können, das in kleinen Mengen Wasser aufgelöst nicht den Geruch einer Spur dieses Gases gezeigt hätte.

Der Fortschritt der Chemie lässt sich in der Bestimmung Dumas ganz abgesehen von der Art und Weise der Ausführung deutlich erkennen. Er bestimmt in Übereinstimmung mit Marignac die richtige Zusammensetzung der Kieselsäure zu SiO_2. Ebenso verdient es hervorgehoben zu werden, dass er, als Erster, als Kriterium für die Reinheit des Siliciumtetrachlorids den konstanten Siedepunkt erwähnt. Auch die dem Siliciumtetrachlorid stets beigemengten Verunreinigungen, mit Ausnahme des

Siliciumhexachlorids, sind ihm bekannt. Allerdings gelang es ihm nicht, dieselben zu beseitigen. Er vernachlässigt diesen Fehler, wodurch nach heutigen Anschauungen die Korrektheit einer Atomgewichtsbestimmung bedeutend beeinträchtigt wird. Über die Art der Bestimmung des Silberchlorids gibt er nichts an; da er jedoch erwähnt, dass das entstandene Silberchlorid frei von Siliciumdioxyd gewesen zu sein schien, so darf man annehmen, dass er es gewichtsanalytisch bestimmt hat. Das Kriterium, dass es wirklich frei von Siliciumdioxyd gewesen war, fehlt. Die Verunreinigungen des Wassers sind nicht in Rechnung gezogen. Schliesslich ist jedoch die Bestimmung wegen der in zu geringer Anzahl ausgeführten Versuche zu beanstanden. Aus 2 Resultaten, die nicht gut mit einander übereinstimmen, zieht Dumas das Mittel. Die angewandten Mengen Siliciumtetrachlorids waren nicht gross, und das Silicium wurde indirekt bestimmt. Nach allem diesen glaube ich auch diese Bestimmung, trotz des unverkennbaren Fortschrittes gegenüber der von Pelouze, als unzulänglich bezeichnen zu dürfen.

Im Jahre 1861 veröffentlichte der deutsche Chemiker J. Schiel eine Abhandlung[1]): Über das Atomgewicht des Siliciums nebst einigen Bemerkungen über Atomgewichte."

Die Bestimmung des Siliciums war von ihm schon eine geraume Zeit vorher ausgeführt worden und ist, da sie eventuell nur als Kontrolle für anderweitige Bestimmungen dienen soll, in sehr kurzer Form abgehandelt. Schiel schmolz Siliciumtetrachlorid in einem Glaskügelchen ein und zerbrach es in einem verschlossenen Gefässe unter mit etwas Ammoniak versetztem Wasser. Nach der Zersetzung reagierte die Flüssigkeit noch schwach alkalisch. Sie wurde mehrere Tage stehen gelassen, sodann bis nahe zum Sieden erhitzt, wieder einige Zeit stehen gelassen, filtriert und die fast vollständig abgeschiedene Kieselsäure ausgewaschen. Aus dem Filtrat

[1]) J. Schiel. Lieb. Ann. 120, 94.

wurde das Chlor durch eine mit Salpetersäure versetzte Silberlösung gefällt, und das Chlorsilber mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Bei zwei Bestimmungen lieferten 0,6738 gr. und 1,3092 gr. Siliciumtetrachlorid 2,277 bez. 4,418 gr. Silberchlorid, woraus Schiel als Mittel 28,01 für das Atomgewicht berechnet. Nebenbei möchte ich bemerken, dass Schiel die Richtigkeit dieses Resultates aus der Dampfdichte von $SiCl_4$ und $SiFl_4$ und der spez. Wärme des Siliciums folgert. Natürlich kann er damit nur meinen, dass die Zahl 28,01 kein Multiplum oder Submultiplum des Atomgewichts sein kann. Über die Ausführung der Versuche ist das zu wiederholen, was über die schon vorher besprochenen Arbeiten gesagt worden ist. Schiel gibt kein Kriterium für die Reinheit des Siliciumtetrachlorids sowie der sonst verwendeten Reagentien. Er hat nur zwei Versuche mit recht kleinen Mengen angestellt. Allerdings stimmen seine Resultate verhältnismässig gut überein. Ich habe das Atomgewicht für jeden Versuch nach der Formel Si = a AgCl − 4Cl berechnet, wobei a das Verhältnis des angewendeten Siliciumtetrachlorids zum gefundenen Silberchlorid darstellt. Die gefundenen Werte sind 28,249 und 28,308.

Nach allen diesen Atomgewichtsbestimmungen des Siliciums war es für die englischen Chemiker Thorpe und Young[1]) eine dankbare Aufgabe eine Neubestimmung durchzuführen. Ihnen standen alle Hilfsmittel der modernen Chemie zur Seite, und unter Ausnutzung derselben haben sie die einzige Bestimmung ausgeführt, die allen heutigen Ansprüchen gerecht wird. Als Ausgangsmaterial wählten sie Siliciumtetrabromid, da sich auch nach ihrer Ansicht, die Halogenverbindungen zweifellos am meisten zu einer Atomgewichtsbestimmung des Siliciums eignen. Die Bestimmung war eine direkte; $SiBr_4$ wurde durch Wasser in SiO_2 übergeführt. Über die Bereitung einer genügenden Menge von Siliciumtetrabromid berichten sie

[1]) Chem. Soc. 1887, 576.

Folgendes. Sie leiteten Bromdampf über eine stark erhitzte Mischung von Kieselsäure und Kohle. Das Produkt, welches noch beträchtliche Mengen von freiem Brom enthielt, wurde in einem Destillierapparate wiederholt rektifiziert, dessen einzelne Teile durch Glasschliffe sorgfältigst verbunden waren. Die Flüssigkeit wurde dann mit Quecksilber geschüttelt, abgegossen, einige Wochen in Berührung mit Kupferspähnen gelassen und schliesslich in trocknem Stickstoff destilliert. Das erhaltene Produkt war vollkommen klar und farblos und siedete konstant bei 153°. Ein absolut sicheres Kriterium für die Reinheit des Siliciumtetrabromids geben Thorpe und Young nicht, denn es ist allgemein bekannt, dass der konstante Siedepunkt allein noch nicht für die Reinheit einer Substanz spricht. Um das Siliciumtetrabromid in kleinere Portionen für die einzelnen Versuche zu teilen, bedienten sich Thorpe und Young eines von ersterem schon bei der Atomgewichtsbestimmung des Titans[1]) konstruierten, sehr schön ausgedachten Apparates. Ich habe von einer Benutzung desselben Abstand nehmen zu müssen geglaubt, da er mir wegen der vielen Gummiverbindungen praktisch weniger brauchbar erschien. Ich habe nämlich gefunden, dass Gummi von den Siliciumchloriden und wahrscheinlich auch von den Siliciumbromiden stets etwas angegriffen wird, weshalb seine Verwendung auf ein Minimum beschränkt werden muss. Das Siliciumtetrabromid wurde durch den oben erwähnten Apparat in kleine Kölbchen gefüllt, diese zugeschmolzen und gefülltes Kölbchen mit abgeschmolzenem Ansatzstück zurückgewogen. Das Kölbchen wurde mit über 10 Teilen Wasser in eine gut verschlossene Flasche gebracht und durch Schütteln an der Wand der Flasche zerbrochen. Die trübe Flüssigkeit wurde in einen tarierten Schmelztiegel gegossen und auf einem Wasserbade verdunstet. Die vollkommene Reinigung der Flasche und der darin gebliebenen Glasteile, sowie die Verdunstung der dabei gebrauchten Flüssigkeit nahm

[1]) Chem. Soc. 1885. 108.

über eine Woche in Anspruch. Leider geben die Verfasser über die Art der Reinigung, sowie über eine eventuelle Zurückwägung der gereinigten Glassplitter nichts an. Bei der von Thorpe ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Titans, die der des Siliciums fast analog ist, sind die Glassplitter zurückgewogen worden; die Differenz hat eine Änderung des Resultats in der zweiten Stelle hinter dem Komma herbeigeführt. Ich habe nun die Erfahrung gemacht, dass sich die dem Glase anhaftende Kieselsäure nur äusserst schwer von diesem entfernen lässt. Es wäre mir deshalb eine nähere Erklärung über die Art der Reinigung sehr erwünscht gewesen, da ich eine quantitative Entfernung durch Wasser für unmöglich halte. Der Tiegel wurde darauf in einem Luftbade, dessen Temperatur stufenweise bis 160° gesteigert wurde, getrocknet und schliesslich in einer Muffel bis zur Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde er sorgfältig gewogen.

Thorpe und Young erhielten, indem sie nach Lothar Meyer und Seubert die Atomgewichte für:

Br = 4,99721
O = 1
H = 0,06265 gesetzt hatten, folgende Resultate:

No.	SiB_4 im Vac.	SiO_2 im Vac.	Si : H
1	9,63007	1,67070	28,347
2	12,36099	2,14318	28,303
3	12,98336	2,25244	28,347
4	9,02269	1,56542	28,352
5	15,38426	2,66518	28,243

No.	$SiBr_4$ im Vac.	SiO_2 im Vac.	Si : H
6	9,74550	1,69020	28,325
7	6,19159	1,07536	28,429
8	9,51204	1,65065	28,366
9	10,69317	1,85555	28,364

Es gaben also 95,52367 gr. $SiBr_4$ 16,56868 gr. SiO_2. Das Atomgewicht des Siliciums bezogen auf Wasserstoff = 1 berechnen Thorpe und Young zu 28,332. Auf O = 16 umgerechnet erhält man: 28,40.

Trotzdem die Benutzung von $SiBr_4$ als Ausgangsmaterial zur Atomgewichtsbestimmung wegen des höheren Siedepunktes geeigneter als $SiCl_4$ erscheint, so habe ich von einer Verwendung desselben doch Abstand genommen. Der sich durch die leichtere Verdunstbarkeit etwa einstellende Fehler lässt sich bei sorgfältigem Arbeiten auch bei $SiCl_4$ vermeiden, während, wie die folgende Rechnung beweist, der wahrscheinliche Fehler bei $SiCl_4$ kleiner ist als beim $SiBr_4$.

Nennen wir die angewendete Menge $SiCl_4$ resp. $SiBr_4$ a und die erhaltene Menge des Dioxyds p, so ergibt sich aus der Proportion

$SiCl_4 : SiO_2 = a : p$, das Atomgewicht des Siliciums zu

$$Si = \frac{p \cdot 141{,}8 - 32 \cdot a}{a - p}$$

resp. das des Bromids

$$Si = \frac{p \cdot 319{,}84 - 32 \cdot a}{a - p}$$

Setzen wir das Verhältnis $\frac{p}{a} = v$, die Summe der

vier Halogenatome gleich A. das der beiden Sauerstoffatome gleich B. so wird allgemein das Atomgewicht

$$x = \frac{v \cdot A - B}{1 - v}.$$

Setzen wir den absoluten Fehler gleich dx, so ist der relative

$$F = \frac{dx}{x};$$

Da $dx = \frac{A - B}{(1-v)^2}\, dv$ ist, so ergibt sich der relative Fehler zu:

$$F = \frac{dx}{x} = \frac{A - B}{(1-v)\,(Av - B)}\, dv.$$

W. Ostwald[1]) diskutiert diese Formel dahin, dass die beiden Stoffe A und B möglichst verschiedene Atomgewichte haben sollen, um den Fehler recht klein zu machen. Das ist jedoch nicht richtig; denn die Ostwaldsche Voraussetzung, dass v sich der Einheit nähert, trifft durchaus nicht zu. Im Gegenteil, wenn A und B von einander recht verschieden sind, ist auch v von der Einheit sehr entfernt. Es ist also der Fehler F erst rechnerisch festzustellen, und in unserem Falle ergibt er sich für das Chlorid zu:

$$F = 9{,}33211\ dv$$

und für das Bromid zu:

$$F = 14{,}8336\ dv.$$

Ist in der Bestimmung des Verhältnisses v, also des Tetrachlorids zum Dioxyd ein Fehler von 1 % enthalten, so ist der Fehler im Atomgewichte über 9 % und beim Bromid fast 15 %. Demnach sind die Versuchsfehler beim Chlorid nur $^2/_3$ so gross als beim Bromid, und da hiernach das Chlorid ein viel günstigeres Material zur Atomgewichtsbestimmung ist, so habe ich das Siliciumtetrachlorid als Ausgangsmaterial gewählt.

[1]) W. Ostwald. Lehrbuch II. Auflage, 1, 45.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein grösseres Quantum eines sehr reinen Siliciumtetrachlorids, welches das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg in liebenswürdigster Weise zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt hatte. Das Siliciumtetrachlorid war in Glasflaschen eingeschlossen, die je ein Kilogramm enthielten. Es war vollkommen farblos. Jedoch schwammen einige Partikelchen in der Flüssigkeit umher, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. Der Siedepunkt der gesamten Flüssigkeit lag bei 56,5° und schwankte nur innerhalb minimaler Grenzen. Um diese ganze Menge des Tetrachlorids bei den Versuchen nicht mit der Luft u. s. w. in Berührung zu bringen, wurde sie in mehrere Portionen geteilt, und zwar bediente ich mich dazu des in Fig. I aufgezeichneten Apparates (Fig. I). Die in der Zeichnung nur einmal angegebene Glasröhre b war in Wirklichkeit viermal hintereinander geschaltet und durch Vakuumschlauch derartig verbunden, dass Glas an Glas stiess. Diese vier Röhren dienten zur Aufnahme des Siliciumtetrachlorids. An die letzte der Röhren schloss sich das mit P_2O_5 gefüllte Glasrohr c, sowie eine umgekehrt eingeschaltete, mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Bevor die Flasche a, in der sich das Siliciumtetrachlorid befand, mit dem übrigen Apparat verbunden wurde, musste dieser sorgfältig getrocknet werden. Dieses geschah, indem 24 Stunden lang ein langsamer Luftstrom unter

häufigem Erwärmen hindurchgeleitet wurde. Der Luftstrom war durch die Waschflasche d und das mit P_2O_5 gefüllte Rohr c getrocknet worden. Darauf wurde die Flasche a, nachdem die Spitze angefeilt worden war, durch Vakuumschlauch mit dem übrigen Apparat in Verbindung gebracht und wieder einige Zeit stehen gelassen. Nachdem ich die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass alle Teile vollkommen trocken waren und untereinander luftdicht schlossen, wurde die Spitze durch Drücken an dem Verbindungsschlauch abgebrochen und das Ansatzrohr so tief herabgedrückt, bis Glas an Glas stiess. Nun wurde die Flasche a durch ein Wasserbad erwärmt, und das $SiCl_4$ überdestilliert. Die Destillation wurde unterbrochen, als die Röhren ungefähr zur Hälfte gefüllt waren. Die einzelnen Röhren wurden ohne die Verbindungen zu lösen, an beiden Seiten zugeschmolzen.

Um einen Anhaltspunkt für die Reinheit meines $SiCl_4$ zu haben, versuchte ich seine Tension bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die Bestimmung wurde dadurch ausserordentlich erschwert, dass das $SiCl_4$ mit dem Wasserdampf der Luft und der Feuchtigkeit der Gefässwände u. s. w. sich unter Bildung von SiO_2 und HCl umsetzt. Mehrere ziemlich gut übereinstimmende Resultate wurden schliesslich auf folgendem Wege erzielt. Eine nicht zu geringe Menge $SiCl_4$ (10—12 gr.) wurde unter Vorsichtsmassregeln in ein Kügelchen eingeschmolzen, welches in eine Kapillare auslief, die am Ende rechtwinklig gebogen war. Dann wurde eine Barometerröhre gut getrocknet und mit Quecksilber gefüllt, das mit Phosphorpentoxyd geschüttelt war. Die Barometerröhre war von einer weiteren Röhre umgeben, welche Wasser von bestimmter Temperatur enthielt. Nun wurde die Kapillare des Kügelchens in die Barometerröhre eingeführt, abgebrochen und das $SiCl_4$ durch Erhitzen mit einem Mikrobrenner in die Barometerröhre hineingetrieben. Darauf wurde die Temperatur und die Niveaudifferenz bestimmt. War das Quecksilber nicht sehr gut getrocknet,

so konnte man von Zeit zu Zeit Blasen aufsteigen sehen, durch deren Eintritt der Quecksilbermeniskus beträchtlich sank. Es waren Salzsäureblasen, welche demnach die Tension stark vergrössern, denn 1 Vol. $SiCl_4$ liefert 4 Vol. HCl. Die Werte, welche ich erhalten habe, sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Tabelle I.

Temperatur	Versuch I	Versuch II
0°	11,5	11,7
5°	13,2	13,5
10°	14,9	15,1
15°	17,4	17,6
20°	21,5	21,7
25°	26,1	26,2

Nehmen wir den Siedepunkt mit 56,5° an, so ergibt sich für die Tension die in Fig. II wiedergegebene Kurve.

Die Werte, welche ich für die Tension des $SiCl_4$ bei verschiedenen Temperaturen erhalten habe, sind bedeutend niedriger als die von Thorpe[1]). Es rührt dieses höchst wahrscheinlich daher, dass ich ein reines Produkt in den Händen gehabt habe, während das jenes Forschers durch HCl u. s. w. verunreinigt gewesen ist.

Es scheint ausserordentlich schwierig zu sein, das $SiCl_4$ von den letzten Spuren Salzsäure zu trennen, so dass ich fast annehmen möchte, es bildet sich in geringem Grade eine Siliciumchlorwasserstoffsäure, H_2SiCl_6, welche bei der Destillation zwar zerfällt, sich aber im Destillat zurückbildet. Eine absolute Trennung des $SiCl_4$ von derartigen Verunreinigungen ist aber nicht möglich, und wir können auch den konstanten Siedepunkt nicht als Kriterium der Reinheit betrachten, wenn er auch als accessorisches Moment ins Gewicht fällt.

Um ein absolut reines $SiCl_4$ zu gewinnen, sah ich mich daher nach anderen Reinigungsmethoden um, und

[1]) Thorpe, Soc. **37**, 327.

auf Anraten des Herrn Privatdozenten Dr. Julius Meyer in Breslau ging ich dazu über, das $SiCl_4$ auszufrieren. Das Lösungsmittel, nämlich das $SiCl_4$, scheidet sich dann zuerst ab, während die Verunreinigungen sich in dem letzten flüssigen Rest ansammeln, der dann von dem festen Tetrachlorid abgegossen werden kann. Da über den Schmelzpunkt von $SiCl_4$ näheres nicht in Erfahrung zu bringen war, so versuchte ich das Ausfrieren zunächst mit fester Kohlensäure und Aether durchzuführen. Der Erfolg war ein negativer, da der Gefrierpunkt des $SiCl_4$ niedriger liegt, als die Temperatur, welche das Kältegemisch von fester Kohlensäure und Aether hervorbringt.

Ich musste also eine tiefere Temperatur zu erlangen suchen. Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Geh. Rats Prof. Dr. Ladenburg erhielt ich eine grössere Menge flüssiger Luft, welche im chemischen Institut der hiesigen Universität hergestellt worden war. Mit Hilfe dieser flüssigen Luft gelang es mir sehr leicht, $SiCl_4$ ausfrieren zu lassen. Der dazu benutzte Apparat ist in Fig. III dargestellt. Er wurde mit Salzsäure ausgekocht; die Hähne waren von mir mit Terpentinöl und feingepulvertem Bimstein nachgeschliffen worden und schlossen auch nach sorgfältiger Entfettung durch Alkohol und Aether vollkommen dicht. Er wurde durch Erwärmen, Evakuieren und Aufbewahren über P_2O_5 getrocknet. Um ihn mit $SiCl_4$ zu füllen, wurden beide Hähne c und d geöffnet, und der ganze Apparat, den ich mit A bezeichnen will, evakuiert. Der Hahn c wurde geschlossen, und A durch ein Stückchen gereinigten und getrockneten Vakuumschlauch mit den $SiCl_4$ enthaltenden Röhren in Verbindung gebracht, nachdem ein Stückchen der Spitze angefeilt und abgebrochen worden war. Durch geeignetes Halten der Röhre und Oeffnen des Hahnes c, füllte sich der untere Teil a sehr bald mit $SiCl_4$. Nach erfolgter Füllung wurden beide Hähne geschlossen, und die Chlorsiliciumröhre entfernt. Jetzt wurde nur die Glaskugel b evakuiert. Um den Apparat nicht mit der flüssigen Luft direkt in Be-

rührung zu bringen, wurde er mit einem Glasmantel umgeben, und dann in der aus Fig. III ersichtlichen Weise in die flüssige Luft getaucht. Nach kurzer Zeit schieden sich sehr schöne Krystalle von weisser Farbe ab. Nachdem ungefähr $^{9}/_{10}$ der gesamten Flüssigkeit erstarrt war, wurde der Apparat rasch herausgezogen, auf den Kopf gestellt und der Hahn d geöffnet. Das Vakuum der Kugel b zog die noch vorhandene Flüssigkeit aus dem Teile a rasch und vollständig heraus.

Die in der Kugel b enthaltene Flüssigkeit wurde, nachdem der Hahn α sorgfältig geschlossen worden war, entfernt, die Kugel noch einmal evakuiert und das Ausfrieren des $SiCl_4$ auf dieselbe Weise wiederholt.

Ich versuchte bei dieser Gelegenheit den Schmelzpunkt des Siliciumtetrachlorids zu bestimmen. Die Bestimmung wurde mit Hilfe eines Thermoelementes ausgeführt. Die Drähte desselben in die Krystalle einzuführen war unmöglich, denn erstens hätten die Hähne geöffnet werden müssen, und zweitens wären die Drähte und deren Lötstellen vom Siliciumtetrachlorid angegriffen worden. Ich legte deshalb die Drähte um den Apparat A derartig herum, dass die Lötstellen an dem Boden desselben fest anlagen, während im übrigen die in Fig. III angegebene Anordnung bestehen blieb. Das Vakuumgefäss war, um Wärmestrahlung von oben her zu verhindern, durch Watte isoliert. Es wurde nun, nachdem die flüssige Luft verdampft war, die Temperatur mit fortschreitender Zeit bestimmt. Die Resultate sind in der in Fig. IV wiedergegebenen Kurve enthalten. Bei — 89 war die Temperatur fast 8 Minuten konstant, und ich halte diese Temperatur für den Schmelz- resp. Gefrierpunkt des Siliciumtetrachlorids.

Ehe ich einen sicheren Weg fand, um dieses Siliciumtetrachlorid, das wohl als ausserordentlich reines Produkt gelten darf, in SiO_2 umzusetzen, habe ich eine grosse Anzahl von Vorversuchen mit mehreren Apparaten durchgeführt. Schliesslich habe ich eine Methode gewählt, die

von den älteren etwas abweicht. Das Siliciumtetrachlorid wurde in kleine Kügelchen gefüllt, die in einem verschliessbaren Platintiegel unter Eiswasser zertrümmert wurden. Dann wurde das Ganze getrocknet, geglüht und gewogen.

Bevor ich jedoch auf die Einzelheiten der Versuche näher eingehe, will ich über die Reinigung des zur Umsetzung verwendeten Wassers, sowie über die ausgeführten Wägungen folgendes bemerken.

Gewöhnliches „destilliertes Wasser“ wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Kaliumpermanganat vermischt und durch einen nicht zu langen Kühler destilliert, der vorher mit verdünnter Salzsäure tüchtig ausgewaschen und darauf längere Zeit hindurch mit Wasserdampf behandelt worden war. Nachdem der Kühler mehrere Tage im Gebrauch gewesen war, gaben 150 ccm. in einer Platinschale eingedampft einen kaum wägbaren Rückstand.

Die Wägungen wurden auf einer Bunge'schen Wage ausgeführt, bei welcher der kleinste Ausschlag mit Hilfe eines Fernrohrs wahrgenommen werden konnte. Die Wage zeigte bis $^1/_{20}$ Milligramm an. Hundertstel Milligramm konnten durch Schwingungsbeobachtungen interpoliert werden. Vor und nach jeder Wägung wurde der Nullpunkt kontrolliert. Während der ganzen Zeit der Versuche stand die Wage mir allein zur Verfügung. Die grösseren Gewichtsstücke des von mir gebrauchten neuen Gewichtssatzes waren platiniert, von 1 gr. abwärts bestanden sie aus Quarz. Sie waren vorher genau calibriert worden.

Zur Ausführung der Versuche musste das Chlorsilicium in kleinere Mengen geteilt werden. Ich blies mir zu diesem Zwecke eine grössere Anzahl recht dünnwandiger Glaskügelchen, die in eine ziemlich enge mit einer Verjüngung versehene Röhre ausliefen. Sie wurden längere Zeit mit starker Salzsäure ausgekocht, mit reinem Wasser sorgfältig gewaschen, im Trockenschranke getrocknet, über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und gewogen.

Der Glasapparat, in dem sich das gereinigte Siliciumtetrachlorid befand, wurde nun unterhalb des Hahnes d angefeilt und in ein geräumiges Becherglas gebracht, auf dessen Boden sich eine Schicht Phosphorpentoxyd befand. Eins der gewogenen Glaskügelchen wurde mit einem sauber gereinigten und gut getrockneten Stückchen Kautschukschlauch verbunden. Jetzt wurde in der trocknen Luft des Becherglases die Glaskugel des Gefrierapparates an der angefeilten Stelle abgebrochen und eiligst der Kautschukschlauch des Kügelchens mit dem unteren Teile des Apparates verbunden. Das Kügelchen wurde nun so tief in den Kautschukschlauch gezogen, bis Glas an Glas stiess. Das Siliciumtetrachlorid war also während weniger Augenblicke durch eine circa 3 mm im Durchmesser weite Röhre mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen. Eine Rauchentwicklung wurde nicht bemerkt, sodass ich das Eindringen feuchter Luft in den Apparat für ausgeschlossen halte. Auf den Einwand, dass ich diese Behauptung nicht beweisen kann, will ich von vornherein erwidern, dass die Feuchtigkeit, welche in dem Momente des Abbrechens und Verschliessens eingedrungen sein könnte, nur eine minimale Menge gewesen sein kann. Bei der grossen Menge des Siliciumchlorids kommt sie jedenfalls nicht in betracht. Durch geeignetes Halten wurde das Kügelchen fast vollständig gefüllt, an der verjüngten Stelle mit einem Mikrobrenner vorsichtig erwärmt, um das Tetrachlorid zu vertreiben, und in der Lötrohrflamme zugeschmolzen. Das abgeschmolzene Ansatzstück wurde jetzt vorsichtig etwas aus dem Kautschukschlauch herausgezogen und auch zur Vertreibung von Chlorsilicium vorsichtig erwärmt. Während der Schlauch mit den Fingern abgequetscht wurde, entfernte ich das Ansatzstück. Dann wurde ein neues Kügelchen aufgesetzt und auf dieselbe Weise abgeschmolzen. Die abgeschmolzenen Ansatzstückchen zeigten in einigen Fällen einen leichten inneren Beschlag von SiO_2. Derartige Röhrchen wurden nebst gefüllten

Kügelchen verworfen. In allen anderen Fällen konnte ich an den Röhrchen keine Spur von SiO_2 bemerken.

Bei dieser Methode der Füllung hatte ich nur eine Gummiverbindung, die dadurch, dass Glas an Glas stiess, auf ein Minimum beschränkt war. Ausserdem kam der Gummi nicht mit überdestillierendem, sondern stark abgekühltem Chlorsilicium in Berührung, wodurch die Gefahr einer eventuellen Zersetzung des Gummis noch weiter vermindert wird.

Zur Umsetzung des Chlorsiliciums in Siliciumdioxyd benutzte ich einen von Julius Meyer, Breslau konstruierten Platinapparat, der von ihm schon vorher zu einer Atomgewichtsbestimmung des Fluors verwendet worden war. (Fig. V). Der Platintiegel konnte durch einen aufgeschliffenen Deckel dicht verschlossen werden. Dieser Deckel war mit zwei Röhren versehen. Während des Erkaltens, Wiegens u. s. w. des Tiegels wurden die Mündungen der Röhren durch eingeschliftene Platinstöpsel verschlossen, sodass der Inhalt des Tiegels gegen das Eindringen von Wasser u. s. w. gesichert war. Ferner war der Apparat mit Platinösen versehen, um ihn an Platindräten aufhängen zu können.

Der Tiegel wurde bis zur Hälfte mit dem schon oben besprochenen Wasser gefüllt. Da bei jedem Versuch rund 15 ccm. Wasser verbraucht wurden, habe ich die eventuellen Verunreinigungen des Wassers nicht in Rechnung gezogen. In dieses Wasser wurde ein Kügelchen mit Chlorsilicium hineingebracht, der Deckel auf den Tiegel gesetzt und der ganze Apparat in eine Kältemischung gesetzt, die aus fein gestossenem Eis und Kochsalz bestand. Nach kurzer Zeit hatte sich im Innern des Tiegels an den Wänden eine Eiskruste von circa $^1/_2$ cm. Dicke gebildet. Jetzt wurde der Deckel abgenommen, die Spitze des Kügelchens, die sich natürlich über das Niveau des Wassers erhob, vorsichtig angefasst, und das Kügelchen durch einen leichten Druck gegen den Boden des Tiegels zertrümmert. Eine Reaktion trat nicht ein. Das Siliciumtetrachlorid

blieb ruhig auf dem Boden des Tiegels liegen. Die älteren Anschauungen sind also dahin zu modifizieren, dass Chlorsilicium mit Eiswasser sehr langsam in Reaktion tritt; kühlt man jedoch nicht gut, so tritt unter Erwärmung des Wassers eine überaus heftige Reaktion ein. Ferner bilden sich bei ungenügender Kühlung auf dem Boden kleine Kügelchen von Siliciumdioxyd, die im Innern Chlorsilicium eingeschlossen haben. Diese steigen dann langsam an die Oberfläche, zerplatzen dort und lassen etwas Chlorid verdampfen. Ich habe diese Beobachtungen öfter bei meinen Vorversuchen machen können. Als ich jedoch bei den eigentlichen Versuchen mit Mengen bis 15 gr. arbeitete, zeigten sich infolge der Kleinheit des Platintiegels ähnliche Erscheinungen. Diese Versuche wurden natürlich verworfen.

Nach dem Zertrümmern des Kügelchens wurde der Deckel fest aufgesetzt und der eine Stopfen der Röhren entfernt. Ein Auftreten von Salzsäuredämpfen wurde nicht bemerkt. Nachdem ich eine Stunde lang fleissig gekühlt hatte, war die Umsetzung fast vollständig, und das Wasser zu einer gallertartigen Masse verwandelt. Der Tiegel wurde nun in Eiswasser gesetzt und sich 15 Stunden lang selbst überlassen. Dann wurde er von etwa aussen haftendem Kochsalz gereinigt und in ein Luftbad gebracht, dessen Temperatur sich stufenweise steigerte. Schliesslich wurde er bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Diese war übrigens fast immer schon nach dem zweiten Glühen erreicht.

Das Siliciumdioxyd im Tiegel war stets schneeweiss und bildete eine lockere Masse.

Der Platintiegel liess sich leicht durch Flusssäure reinigen, doch habe ich beobachtet, dass Platin von Flusssäure, wenn auch in geringem Masse, angegriffen wird. Nach jeder Reinigung hatte nämlich der Tiegel um einige Einheiten in der vierten Dezimale abgenommen.

In der folgenden Tabelle gebe ich die abgewogenen Chlorsiliciummengen und die durch die Umsetzung entstandenen Dioxydmengen.

Tabelle II.

	$SiCl_4$	SiO_2
1.	4,16458	1,47538
2.	4,69275	1,66238
3.	4,91593	1,74134
4.	5,37080	1,90273
5.	5,93593	2,10280
6.	6,73160	2,38475
7.	7,15888	2,53505
8.	7,82262	2,77131
$\Sigma =$	46,79309	16,57574

Diese gefundenen Gewichtsmengen rechnete ich nun auf das Vakuum um.

Das wahre Gewicht P ist, wenn p das gefundene bezeichnet:

$$P = p - p\lambda \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta} \right),$$

wo λ die Dichte der Luft, ϱ das spez. Gewicht des Körpers und δ das spez. Gewicht der Gewichtsstücke bezeichnet.

Ich setzte:

Spez. Gewicht des $SiCl_4$ bei $15^0 = 1{,}493$

Spez. Gewicht des SiO_2 (amorph) $= 2{,}1$

Spez. Gewicht der Metallgewichte $= 7$.

Ich erhielt folgende Werte:

Tabelle III.

	$SiCl_4$	SiO_2	% Si	Si
1.	4,16733	1,47597	16,596	28,215
2.	4,69585	1,66304	16,593	28,209
3.	4,91918	1,74204	16,590	28,203
4.	5,37434	1,90349	16,597	28,218
5.	5,93985	2,10364	16,594	28,211
6.	6,73605	2,38570	16,595	28,213
7.	7,16361	2,53606	16,577	28,176
8.	7,82779	2,77242	16,596	28,216
	46,82400	16,58236		

In vorstehender Tabelle habe ich aus jedem Versuch das Atomgewicht, sowie den Prozentgehalt des Siliciumtetrachlorids an Silicium berechnet. Bis auf Versuch 7, der etwas herausfällt, sind die Resultate, was ihre Uebereinstimmung anbetrifft, recht befriedigend zu nennen. Da bei der Ausführung des siebenten Versuches keinerlei Unregelmässigkeiten bemerkt wurden, so habe ich keine Veranlassung gehabt, ihn zu streichen.

Es handelte sich nun noch darum, aus den erhaltenen Werten den herauszurechnen, der unter Berücksichtigung der bei der Untersuchung gemachten Versuchsfehler der Wirklichkeit am nächsten kam.

Ich habe von den verschiedenen Methoden, drei angewendet.

Nach Clarke, der das arithmetische Mittel aus allen Bestimmungen nimmt, erhalte ich für das Atomgewicht des Siliciums

$$Si = 28{,}208.$$

Nach einer Methode von W. Ostwald erhalte ich

$$Si = 28{,}206.$$

Schliesslich ist mir noch eine Methode von Julius Meyer, Breslau mitgeteilt worden, die ich etwas näher besprechen muss. Bezeichnet man die Mengen $SiCl_4$ mit M_1, M_2, M_3 u. s. w. und die durch Umsetzung erhaltenen Mengen SiO_2 mit U_1, U_2, U_3 u. s. w., so besteht zwischen diesen Mengen ein konstantes Verhältnis. Man kann setzen $M = aU$, wobei a eine Konstante ist, und stets denselben Wert darstellen sollte. Man erhält jedoch bei einer grösseren Anzahl von Messungen für a verschiedene Werte, die sämtlich mit kleinen Fehlern behaftet sind. Es besteht also die Aufgabe für a den wahrscheinlichsten Wert herauszufinden; denn aus a lässt sich dann auf irgend eine Weise auch das wahrscheinlichste Atomgewicht berechnen.

Man hat also

$$a_1 = \frac{M_1}{U_1}, a_2 \frac{M_2}{U_2}, \; a_3 = \frac{M_3}{U_3} \text{ u. s. w. } a_n = \frac{M_n}{U_n}$$

Wir müssen bei den Versuchen konstante und zufällige Fehler unterscheiden. Die konstanten Fehler, welche z. B. in einer gleichmässigen Verunreinigung von $SiCl_4$ bestehen, sind zu eliminieren durch Ansetzung neuer Versuchsreihen mit neuem Material oder durch Aenderung der Methoden. Die zufälligen Fehler, die in Beobachtungs- also z. B. Wägungsfehlern bestehen, muss man durch Berechnung zu eliminieren suchen. Da man annehmen kann, dass die absolute Grösse dieser Fehler bei ein und demselben Beobachter ziemlich konstant sein muss, so wird dieser Fehler umgekehrt proportional den Substanzmengen sein. Je mehr Substanz man anwendet, desto näher rückt das Resultat dem wirklichen Werte.

Legt man sämtlichen Messungen gleichen Wert bei, so würde sich der wahrscheinlichste Wert berechnen zu:

$$a = \frac{1}{n}\left(\frac{M_1}{U_2} + \frac{M_2}{U_2} + \frac{M_3}{U_3} + \ldots \frac{M_n}{U_n}\right)$$

Da die Werte von a sich um so stärker dem wahrscheinlichsten Werte von a nähern, je grösser die angewendeten Substanzmengen sind, so kann man bei ΣM Substanz den Anteil von a auf M_1 a_1 festsetzen. Es wird

$$a\Sigma M = a_1 M_1 + a_2 M_2 + \ldots a_n M_n$$

oder

$$a = \frac{a_1 M_1 + a_2 M_2 \ldots a_n M_n}{\Sigma M};$$

oder

$$a = \frac{\frac{M_1^2}{U_1} + \frac{M_2^2}{U_2} + \frac{M_3^2}{U_3} + \ldots \frac{M_n^2}{U_n}}{\Sigma M}$$

Das nach dieser Formel berechnete Atomgewicht des Siliciums ist

$$Si = 28{,}207.$$

Auch aus der Uebereinstimmung der Resultate, welche die Methoden zur Berechnung des wahrscheinlichsten

Wertes aufweisen, bin ich geneigt den Schluss zu ziehen, dass die angestellte Untersuchung zu einem recht befriedigendem Resultate geführt hat. Das von mir bestimmte Atomgewicht des Siliciums setze ich

$$Si = 28{,}21.$$

Zum Schluss möchte ich in einer Kurve, die Oppermann'sche Kurve[1]) genannt, noch eine graphische Darstellung der von mir gefundenen Werte geben. Fig. VI. Diese werden in der Weise in ein Koordinatensystem eingetragen indem man mit dem kleinsten Werte anfangend nach der Reihe bis zum Grössten fortfährt. Der Punkt, in welchem die Kurve einen Wendepunkt hat, soll den Wert für das wahrscheinlichste Atomgewicht darstellen. In meinem Falle erhalte ich: $Si = 28{,}215$.

Dem Konsortium für electrochemische Industrie in Nürnberg, welches mir das Siliciumtetrachlorid zur Verfügung gestellt hat, fühle ich mich verpflichtet, für die liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Sebelien, Geschichte der Atomgewichte p. 61, Vieweg 1881.

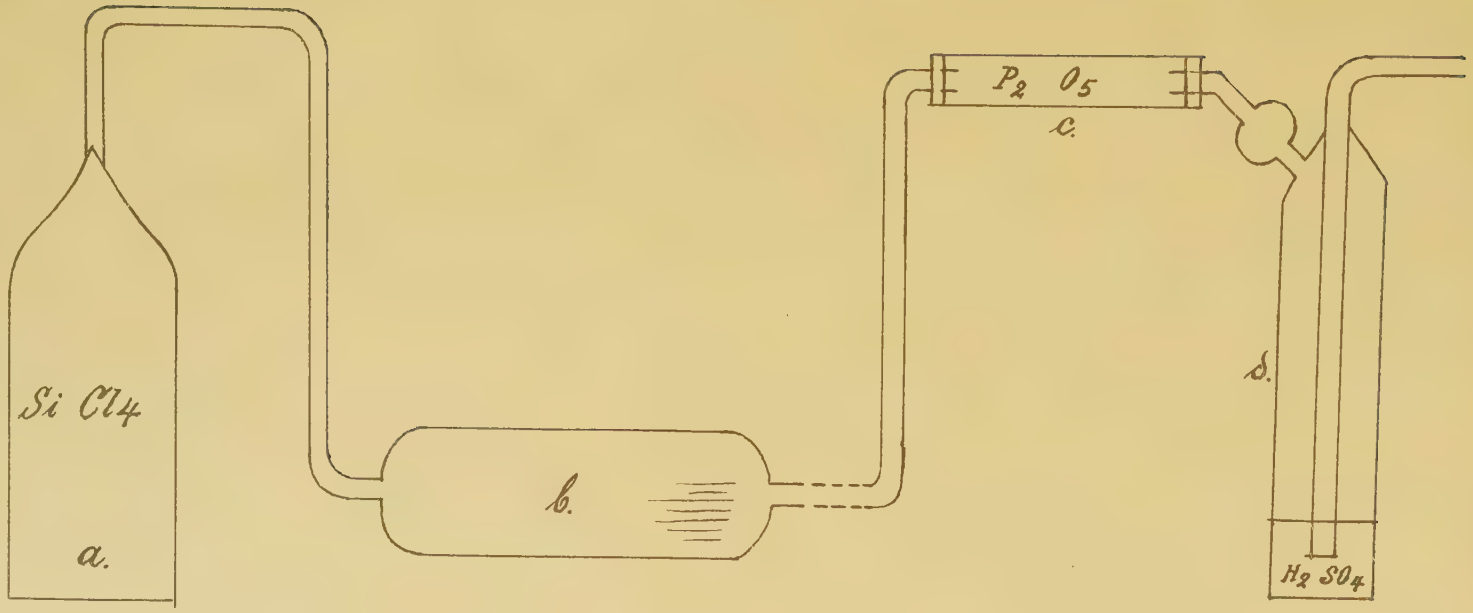

Fig. I.

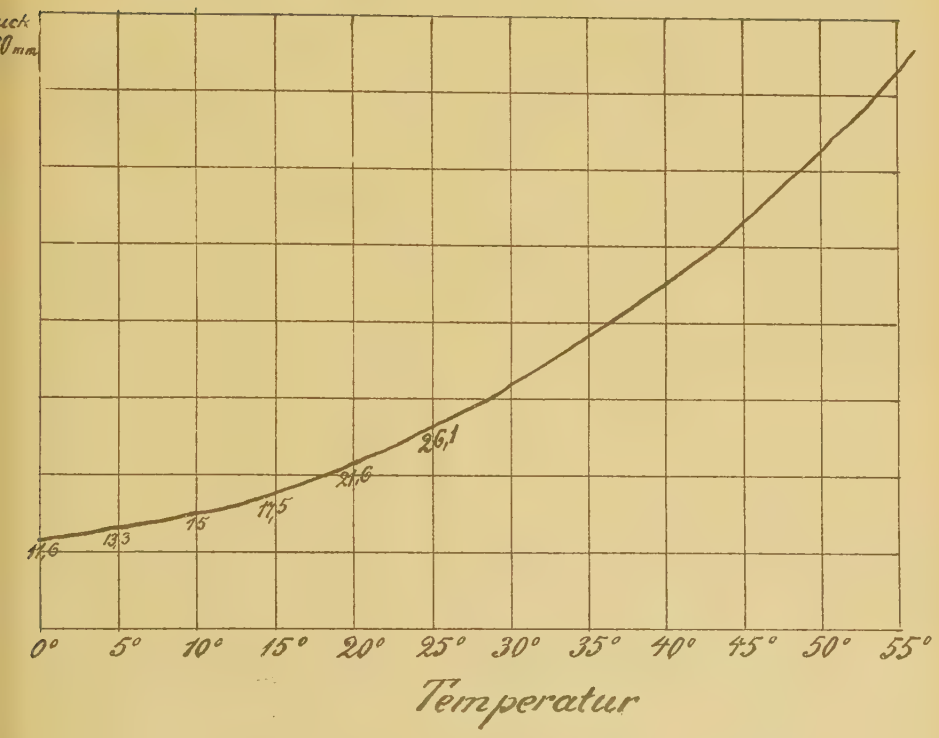
uck
0 mm.
17,6
13,3
15
17,5
21,6
26,1
0° 5° 10° 15° 20° 25° 30° 35° 40° 45° 50° 55°
Temperatur

Fig. II.

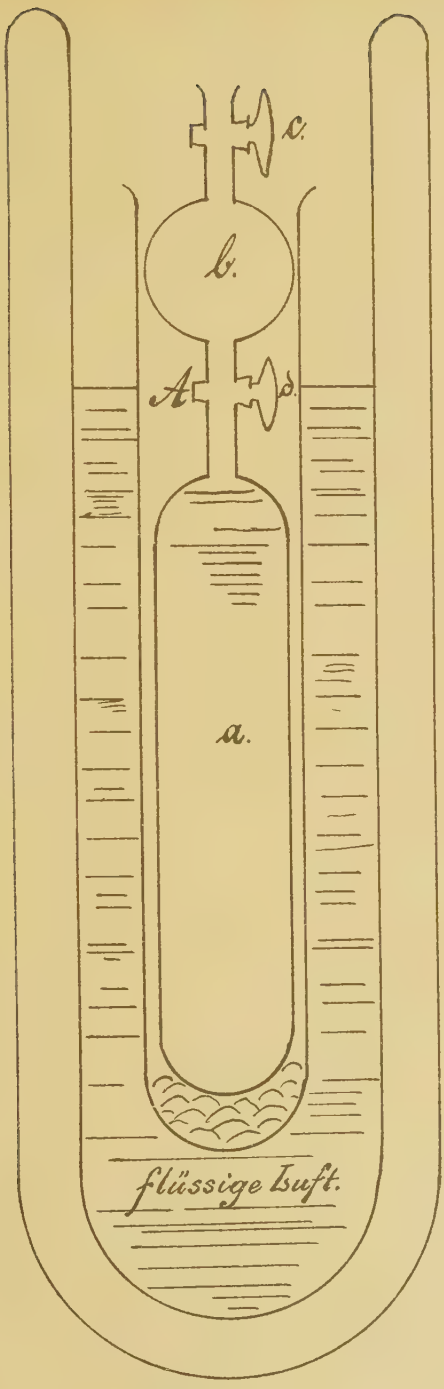

Fig. III.

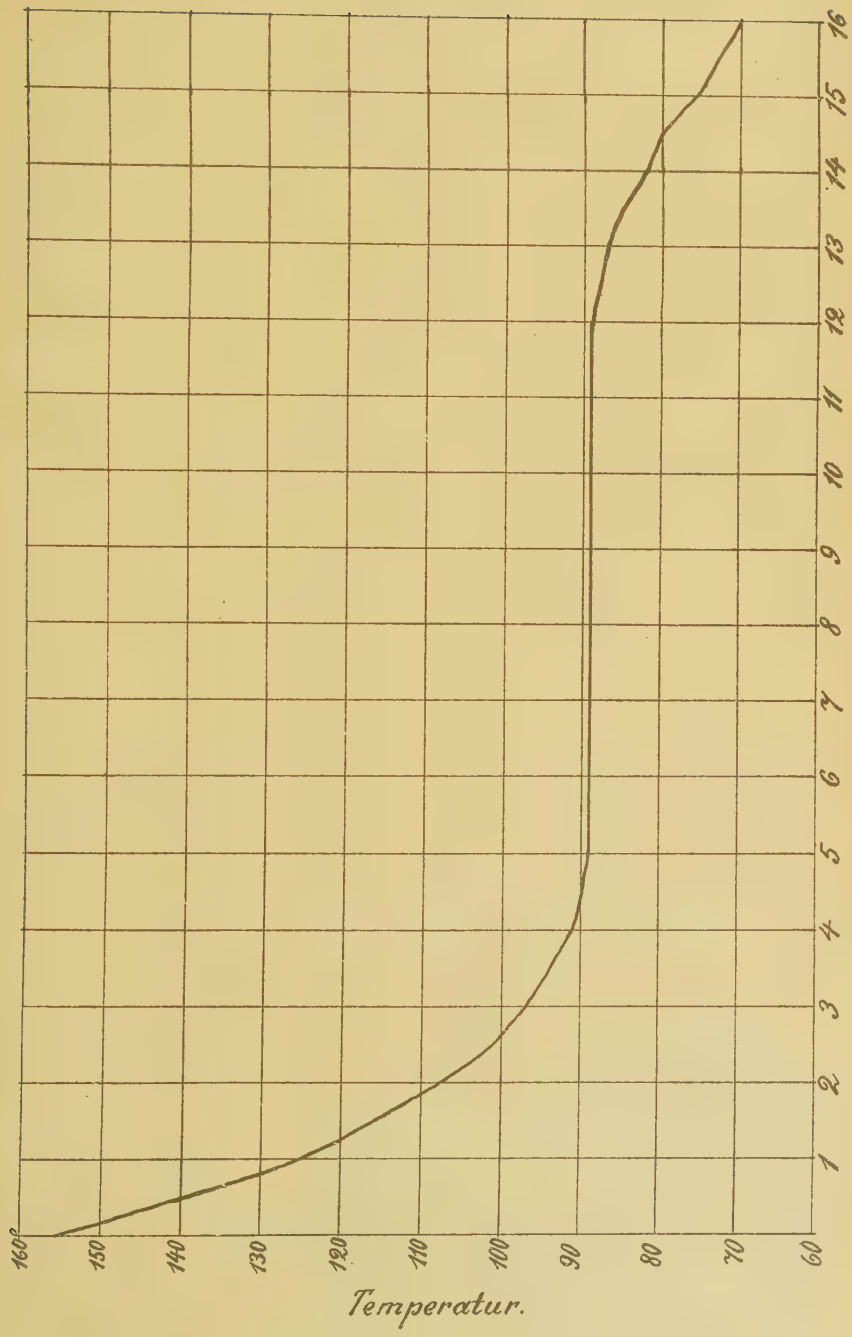
160°
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
Temperatur.
Zeit in Minuten.

Fig. IV.

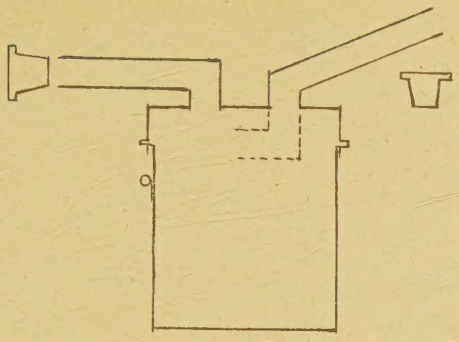

Fig. V.

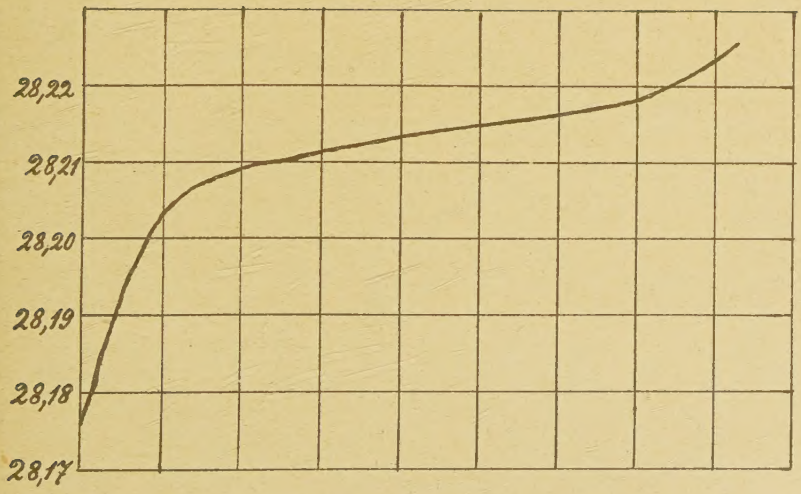

Fig. VI.

Lebenslauf.

Ich, Walther Becker, evangelisch, wurde am 16. November 1879 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Julius Becker zu Posen geboren. Von Ostern 1886 an besuchte ich das dortige kgl. Berger-Realgymnasium, das ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Der Universität Greifswald gehörte ich von Ostern 1899 bis Michaeli 1902 an und setzte meine Studien darauf in Breslau fort. Am 30. Juli 1902 bestand ich in Greifswald den ersten Teil, am 11. November 1903 in Breslau den zweiten Teil des Verbandsexamens. Am 8. Februar 1905 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten in Greifswald:

Auwers, Cohen, Limpricht, Richarz, Schwanert, Ziegler,

in Breslau:

Baumgartner, Ebbinghaus, Herz, Hintze, Ladenburg, Jul. Meyer, O. E. Meyer, Scholtz.

Allen ihnen sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Veröffentlicht habe ich bisher eine Abhandlung: „Über die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile".

Thesen.

1. Dithionate bilden sich nicht durch Anlagerung von SO_2 an Sulfate.
2. Der Sauerstoff ist als Basis der Atomgewichte dem Wasserstoff vorzuziehen.
3. Natürliche Mineralwässer können vorläufig durch künstliche nicht ersetzt werden.